

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 D 495/10**

B 41 M 5/12

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 27 07 784 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 27 07 784**

⑫

Aktenzeichen:

P 27 07 784.5

⑬

Anmeldetag:

23. 2. 77

⑭

Offenlegungstag:

25. 8. 77

⑰

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

23. 2. 76 Japan 18003-76

23. 2. 76 Japan 18004-76

23. 2. 76 Japan 18005-76

24. 12. 76 Japan 155124-76

⑳

Bezeichnung:

**Aminothiofluoranverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Aufzeichnungsmaterialien, welche diese enthalten**

㉑

Anmelder:

**Sankio Chemical Co., Ltd., Tokio**

㉒

Vertreter:

**Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;  
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dr.rer.nat.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München**

㉓

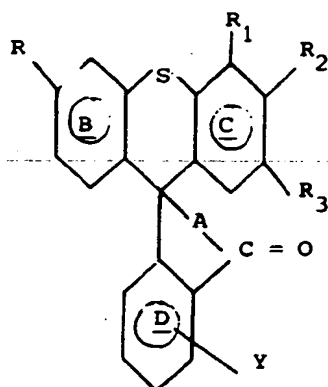
Erfinder:

**Kimura, Shiro, Odawara; Nakamura, Yasuyoshi; Kurimoto, Shigeki;  
Motouchi, Katuhiro; Hiratsuka; Kanagawa (Japan)**

**DT 27 07 784 A 1**

P A T E N T A N S P R Ü C H E

## 1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)

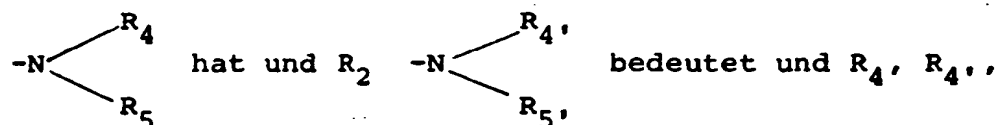


(I)

worin A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe bedeutet, die mit dem Benzolring D einen Lactamring bilden kann; Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe bedeutet und wobei, wenn A ein Sauerstoffatom ist, R eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeutet;  $R_1$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, ein Stickstoffatom, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeuten können und  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten; wobei  $R_1$  und  $R_2$  und  $R_2$  und  $R_3$  mit dem Benzolring C unter Bildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes, kondensiert sein können, und wobei, wenn A eine

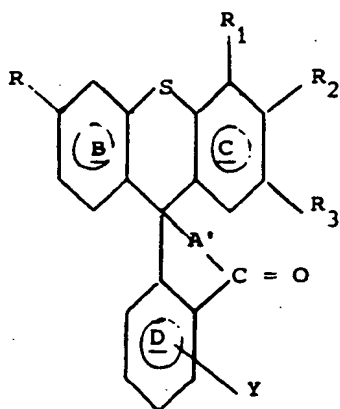
- 62 -  
2

Gruppe ist, die einen Lactamring mit dem Benzolring D bilden kann, R die Bedeutung



$R_5$  und  $R_5'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten und  $R_1$  und  $R_3$  jeweils ein Wasserstoffatom darstellen.

2. Eine Aminothiofluoran-Verbindung der allgemeinen Formel (Ia)



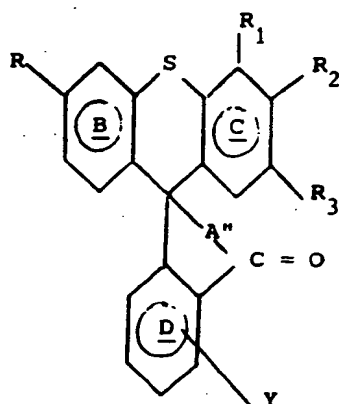
(Ia)

worin A' ein Sauerstoffatom darstellt; R eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeutet;  $R_1$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte

- 63 -  
3

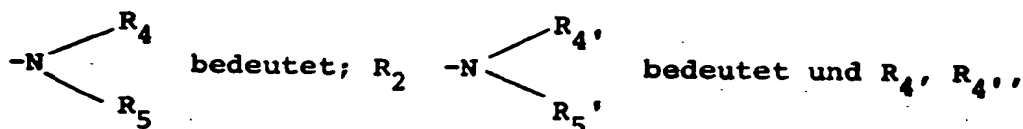
Aminogruppe bedeuten;  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeutet;  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_2$  und  $R_3$  mit dem Benzolring C unter Bildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes verbunden sein können und Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe bedeutet.

3. Eine Aminothiofluoran-Verbindung gemäss Anspruch 2, worin die funktionelle Gruppe, die durch Y dargestellt ist, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist.
4. Eine Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung der allgemeinen Formel (Ib)



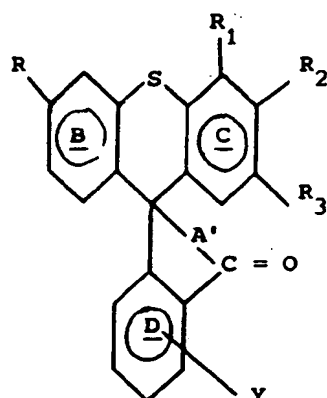
(Ib)

worin  $A''$  eine Gruppe darstellt, die in der Lage ist, einen Lactamring mit dem Benzolring D zu bilden; R



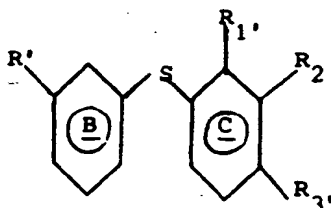
$R_5$  und  $R_{5'}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten;  $R_1$  und  $R_3$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und  $Y$  ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe bedeuten.

5. Eine Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung gemäss Anspruch 4, worin die genannte funktionelle Gruppe, die durch  $Y$  dargestellt ist, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist.
6. Verfahren zur Herstellung von Aminothiofluoran-Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

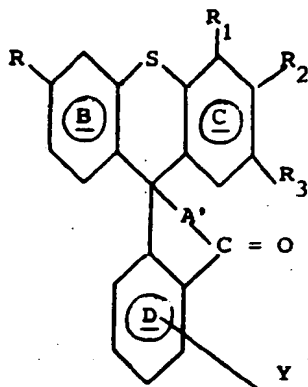
worin  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $A'$  und  $Y$  die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diphenylsulfidderivat der allgemeinen Formel (II)

- 65 -  
S

(II)

worin  $R'$  eine substituierte Aminogruppe bedeutet,  $R_1$ , und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeuten, und  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe darstellt, und  $R_1$ , und  $R_2$  oder  $R_2$ , und  $R_3$ , mit dem Benzolring C unter Bildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes verbunden sein können, mit Phthalsäureanhydrid oder einem kernsubstituierten Derivat davon umgesetzt.

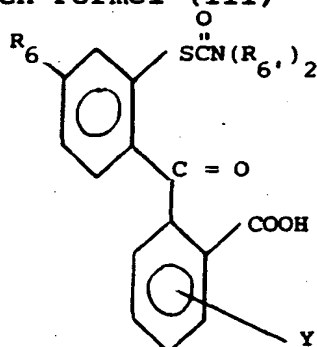
7. Verfahren zur Herstellung einer Aminothiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

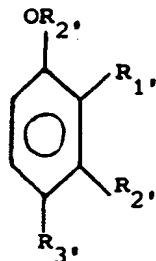
- 66 -  
6

worin  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $A'$  und  $Y$  die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Benzoyl-benzoesäurederivat der allgemeinen Formel (III)



(III)

worin  $R_6$  eine substituierte Aminogruppe bedeutet;  $R_6'$  eine Niedrigalkylgruppe bedeutet und  $Y$  die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat oder ein Hydrat davon darstellt, mit einem Phenolderivat, wiedergegeben durch die allgemeine Formel (IV)



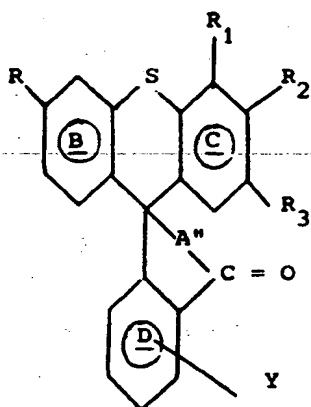
(IV)

worin  $R_2$  und  $R_2'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten und  $R_1$ , und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeuten, und  $R_1$ , und  $R_2$  oder  $R_2'$

- 67 -  
3

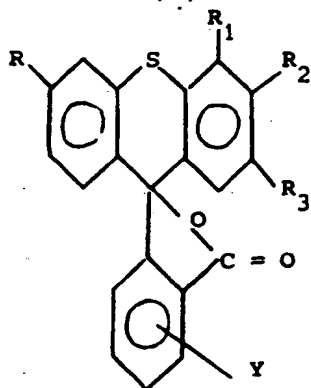
und  $R_3$ , mit dem Benzolring unter Ausbildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes verbunden sein können, umgesetzt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactam-  
verbindung der allgemeinen Formel (Ib)



(Ib)

worin  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $A''$  und  $Y$  die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aminothiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (V)



(V)

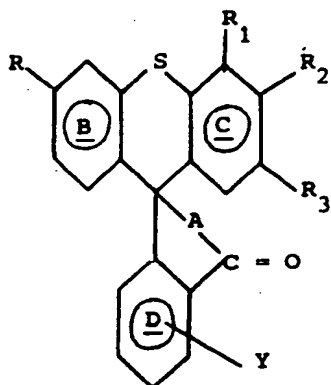


- 68 -

worin R  $\begin{array}{c} \diagup R_4 \\ -N \\ \diagdown R_5 \end{array}$  bedeutet und R<sub>2</sub>  $\begin{array}{c} \diagup R_{4'} \\ -N \\ \diagdown R_{5'} \end{array}$  und

R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>5'</sub>, die gleich oder verschieden sein können jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe darstellen, und R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, und Y die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat oder ein Säureadditionssalz davon, mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem Hydrazinderivat umgesetzt.

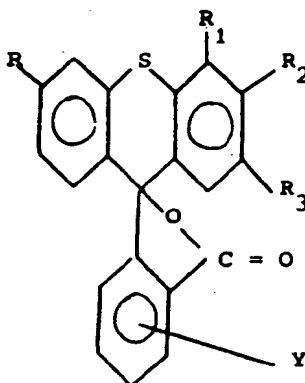
9. Ein Aufzeichnungsmaterial, gekennzeichnet durch einen Träger mit einer darin oder darauf enthaltenen Aufzeichnungszusammensetzung, die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäss Anspruch 1



(I)

enthält, worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, Y und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10. Ein färbendes Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das färbende Aufzeichnungsmaterial ein druckempfindliches Kopierelement ist.
11. Ein färbendes Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das färbende Aufzeichnungsmaterial ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement ist.
12. Verfahren zur Herstellung einer Aminothiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (V)



(V)

worin R  $\begin{array}{c} \diagup R_4 \\ -N \\ \diagdown R_5 \end{array}$  bedeutet;  $R_2$   $\begin{array}{c} \diagup R_4' \\ -N \\ \diagdown R_5' \end{array}$  bedeutet;

$R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$  und  $R_5'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten;  $R_1$  und  $R_3$  jeweils ein Wasserstoffatom

darstellen und Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe oder ein Säureadditionssalz einer solchen Amino-thiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (V), dadurch gekennzeichnet, dass man (a) eine m-substituierte Aminothiophenolverbindung mit Phthalsäureanhydrid oder einem kernsubstituierten Derivat davon oder (b) eine m-substituierte Aminothiophenolverbindung mit einer 2-(4'-substituierten amino-2'-hydroxybenzoyl)-4-(oder -5-)-substituierten Benzoessäure, die unsubstituiert sein kann oder in 4- oder 5-Stellung des Benzolringes der Benzoessäure substituiert sein kann, umsetzt, und gegebenenfalls die durch die allgemeine Formel (V) wiedergegebene Amino-thiofluoranverbindung in ein Säureadditionssalz überführt.

2707784

29 027

11

SANKIO CHEMICAL CO., LTD., TOKYO / JAPAN

Aminothiofluoranverbindungen, Verfahren zu deren  
Herstellung und Aufzeichnungsmaterialien, welche  
diese enthalten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Aminothiofluoran-  
verbindungen und neue Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactam-verbindun-  
gen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur  
Herstellung dieser Verbindungen und Aufzeichnungsmaterialien  
und -elemente, welche diese Verbindungen als farbstoffbildende

- 2 -

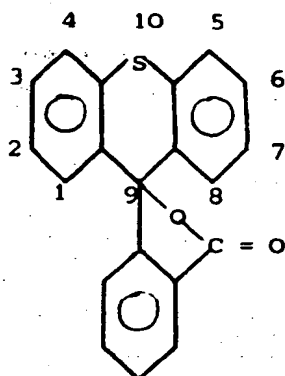
709834/1030

- 2 -  
12

Stoffe oder chromogene Stoffe, beispielsweise als farbbildende Stoffe, enthalten.

Aufzeichnungsverfahren, bei denen eine Farbe gebildet wird, beispielsweise druckempfindliche Kopiermaterialien, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien und dergleichen, bei denen farblose elektronenabgebende chromogene Materialien (manchmal als farbbildende Materialien oder Farbbildner bezeichnet) verwendet werden, sind in grossem Umfang bekannt und werden technisch verwendet und zahlreiche farblose chromogene Verbindungen sind bekannt. Insbesondere haben Fluoranverbindungen, als Beispiele für die farblosen chromogenen Verbindungen, bevorzugte Eigenschaften, weil sie beim Inkontaktbringen mit einem elektronenannehmenden Entwickler (manchmal als Farbentwicklungsmaterial oder Farbwickler bezeichnet), wie aktivem Ton, Phenolharzen und dergleichen, eine unmittelbare Verfärbung ergeben, die Farben liefert mit einem weiten Bereich an verschiedenen Farbtönen und die so gebildeten Farben oder Farbstoffe haben überlegene Lichtbeständigkeit, Wasserbeständigkeit und Farbdichten. Als Ergebnis dieser wünschenswerten Eigenschaften sind Fluoranverbindungen intensiv für Aufzeichnungsverfahren untersucht worden und Aufzeichnungssysteme, bei denen Fluoranverbindungen verwendet werden, werden zur Zeit weiterentwickelt.

Verfahren zur Herstellung von Fluoranverbindungen, bei denen das Sauerstoffatom in der C-Stellung des Fluorankerns durch ein Schwefelatom ersetzt wird, d.h. Thiofluoranverbindungen, wie sie durch die allgemeine Formel (VI)

- 3 -  
13

(VI)

wiedergegeben werden, werden in R. Meyer und J. Szaneck Ber., 33, 2577 (1900) und Wyler Dissertation (Zürich 1894) beschrieben, aber die Forscher berichten nur, dass symmetrische 3,6-substituierte Aminothiofluoranverbindungen erhalten werden können, durch Umsetzung von Fluorescein und Natriumsulfid unter alkalischen Bedingungen unter Bildung von Thiofluorescein, Halogenierung des Thiofluoresceins und anschließender Aminierung des Produktes, aber keine Berichte über asymmetrische Aminothiofluoranverbindungen sind bisher bekannt geworden. In diesem Zusammenhang sei festgehalten, dass die Aminothiofluoranverbindungen gemäß der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben werden, und wie nachfolgend gezeigt wird, nicht nach den von Meyer und anderen beschriebenen Verfahren hergestellt werden können.

Als Ergebnis der verschiedenen Untersuchungen sind nun neue

- 4 -

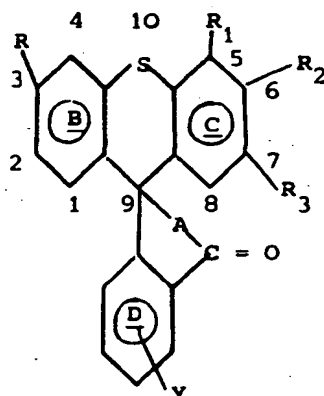
709834/1030

- 4 -

14

asymmetrische Aminothiofluoranverbindungen gemäss der folgenden allgemeinen Formel (I) entwickelt worden und es wurde festgestellt, dass diese asymmetrischen Thiofluoranverbindungen verwendet werden können als ausgezeichnete chromogene Stoffe, die bei Aufzeichnungsmaterialien eine Farbe bilden.

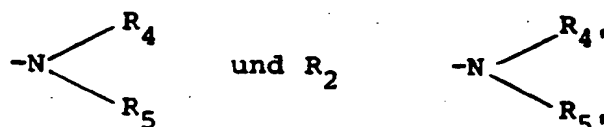
Infolgedessen stellt die Erfindung eine Verbindung zur Verfügung, die geeignet ist, in Kontakt mit einer elektronenannehmenden Verbindung eine Farbe zu bilden und die als chromogenes Material für Aufzeichnungsmaterialien geeignet ist und durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben wird:



worin bedeuten: A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe, die mit dem Benzolring D einen Lactamring bilden kann; Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe (wie ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe); und wenn A ein Sauerstoffatom ist, bedeutet R eine Aminogruppe oder eine substituierte

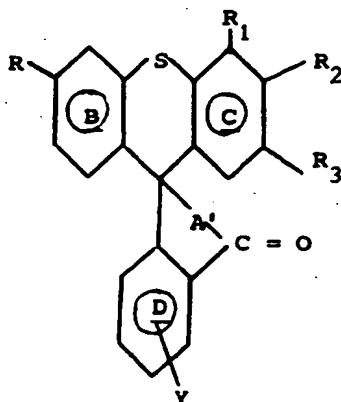
- 8 -  
15

Aminogruppe;  $R_1$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, stellen jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe dar;  $R_2$  bedeutet ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe, wobei  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_2$  und  $R_3$  mit dem Benzolring C unter Bildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes, der damit kondensiert ist, verbunden sein können, und wenn A eine Gruppe ist, die mit dem Benzolring D einen Lactam-Ring zu bilden in der Lage ist, bedeutet R



wobei  $R_4$ ,  $R_{4'}$ ,  $R_5$  und  $R_{5'}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten und  $R_1$  und  $R_3$  jeweils ein Wasserstoffatom darstellen.

Weiterhin wird als eine Ausführungsform der Erfindung eine neue Aminothiofluoranverbindung zur Verfügung gestellt, die durch die allgemeine Formel (Ia)



(Ia)

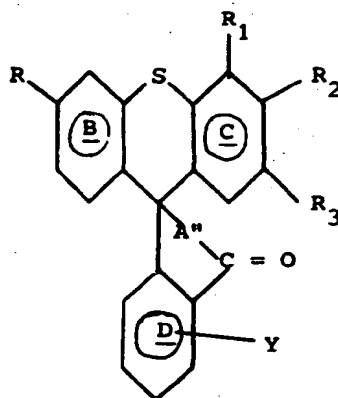
709834/1030



- 8 -  
16

ausgedrückt wird, worin A' ein Sauerstoffatom bedeutet;  
R eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe;  
R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils  
ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitro-  
gruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Amino-  
gruppe; R<sub>2</sub> bedeutet ein Wasserstoffatom oder eine Niedrig-  
alkylgruppe; R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> können mit dem Benzol-  
ring C unter Ausbildung eines Stickstoff enthaltenden hetero-  
cyclischen Ringes verbunden sein, und Y bedeutet ein Wasser-  
stoffatom oder eine funktionelle Gruppe.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird  
eine neue Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung zur Verfü-  
gung gestellt, die durch die allgemeine Formel (Ib) dar-  
gestellt wird:

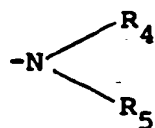
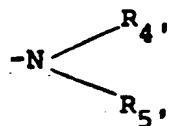


(Ib)

worin A'' eine Gruppe bedeutet, die in der Lage ist, mit  
dem Benzolring D ein Lactam zu bilden; R die Bedeutung

- 2 -

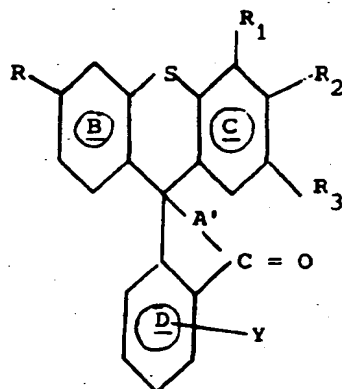
17

hat;  $\text{R}_2$  die Bedeutung

hat

und  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_4'$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_5'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe darstellen und  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_3$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und  $\text{Y}$  ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe darstellt.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der Aminothiofluoranverbindungen gemäss der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (I) dargestellt wird, zur Verfügung gestellt (worin A ein Sauerstoffatom bedeutet) und die durch die allgemeine Formel (Ia)

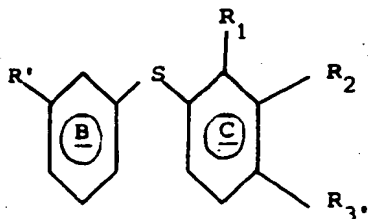


(Ia)

dargestellt werden, worin  $\text{A}'$  ein Sauerstoffatom bedeutet und worin  $\text{R}$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{Y}$  die vorher angegebene Bedeutung

- 8 -  
A2

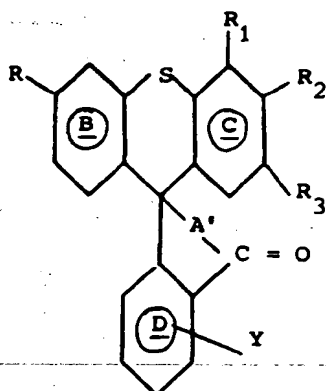
haben, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Diphenylsulfidderivat, dargestellt durch die allgemeine Formel (II)



worin R' eine substituierte Aminogruppe bedeutet und R<sub>1</sub>, und R<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe darstellen und worin R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeutet und R<sub>1</sub>, und R<sub>2</sub> oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, mit dem Benzolring C kombiniert sein können unter Ausbildung einer Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Verbindung, mit Phthalsäureanhydrid oder einem kernsubstituierten Derivat davon umgesetzt.

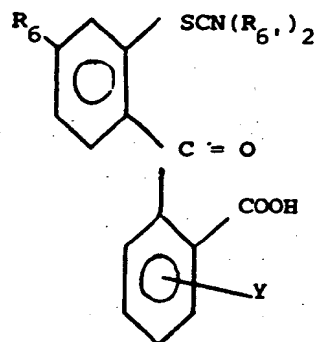
Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Amino-thiofluoranverbindungen, wiedergegeben durch die allgemeine Formel (I) (worin A ein Sauerstoffatom bedeutet) zur Verfügung gestellt, d.h. eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ia)

- 8 -  
19



(Ia)

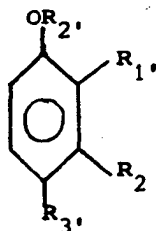
worin  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $A'$  und  $Y$  die vorher angegebene Bedeutung haben und bei dem man ein Benzoylbenzoesäurederivat, dargestellt durch die allgemeine Formel (III)



(III)

- 10 -  
20

worin  $R_6$  eine substituierte Aminogruppe bedeutet, und  $R_6$ , eine Niedrigalkylgruppe bedeutet und Y die vorher angegebene Bedeutung hat, mit einem Phenolderivat der allgemeinen Formel (IV) umgesetzt wird

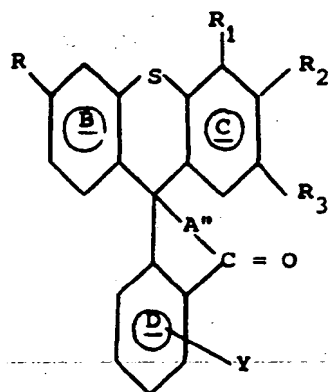


(IV)

in welcher  $R_2$  und  $R_2'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten und  $R_1'$ , und  $R_3'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeuten und  $R_1$ , und  $R_2$  oder  $R_2'$ , und  $R_3'$ , mit dem Benzolring unter Ausbildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes vereint sein können.

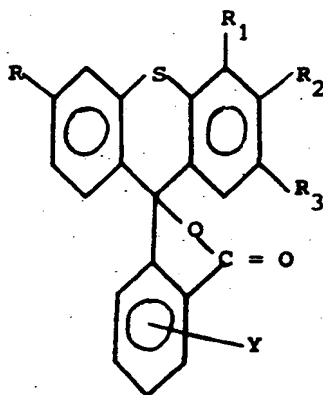
Nach einer noch weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung gemäss der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben wird (worin A eine Gruppe ist, die fähig ist, einen Lactamring mit dem Benzolring D zu bilden) zur Verfügung gestellt, d.h. eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib)

- 14 -  
21



(Ib)

worin A'' eine Gruppe ist, die in der Lage ist, einen Lactamring mit dem Benzolring D zu bilden und R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und Y die vorher angegebene Bedeutung haben. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aminothiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (V)



(V)

- 12 -

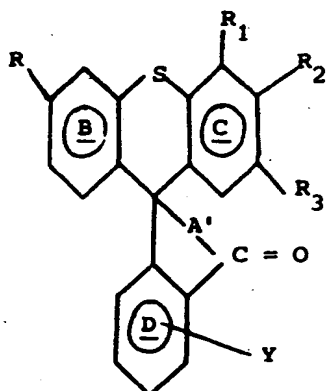
82

worin R  $\begin{array}{c} \diagup R_4 \\ -N \\ \diagdown R_5 \end{array}$  bedeutet;  $R_2$   $\begin{array}{c} \diagup R_{4'} \\ -N \\ \diagdown R_{5'} \end{array}$  bedeutet;

und  $R_4$ ,  $R_{4'}$ ,  $R_5$  und  $R_{5'}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Sauerstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe darstellen, und  $R_1$  und  $R_3$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und Y die vorher angegebene Bedeutung hat, oder einem Säureadditionssalz davon, mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem Hydrazinderivat umgesetzt.

Eingeschlossen in die Erfindung ist weiterhin ein Aufzeichnungselement aus einem Träger, in dem oder auf dem ein Aufzeichnungsmaterial sich befindet, welches wenigstens eine Aminothiofluoranverbindung oder wenigstens eine Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung der allgemeinen Formel (I) als chromogenes Material enthält.

Die asymmetrischen Aminofluoranverbindungen der Erfindung, beispielsweise die Aminothiofuranverbindung, die durch die allgemeine Formel (Ia)



(Ia)

- 13 -

709834/1030

- 13 -  
13

wiedergegeben wird, worin die Verbindung die gleichen oder verschiedene Aminogruppen oder substituierte Aminogruppen in der 3-Stellung oder den 3- und 5-Stellungen oder den 3-, 7-Stellungen oder den 3-, 5-, 7-Stellungen enthält, und dergleichen, sind an der Luft stabil und die Verbindungen sind Pulver, die im wesentlichen farblos sind oder eine helle Farbe haben und die in den verschiedenen flüchtigen Lösungsmitteln (beispielsweise Chloroform, Toluol usw. oder nicht-flüchtigen organischen Lösungsmitteln (beispielsweise Monoisopropyldiphenyl, Diisopropylnaphthalin usw.) löslich sind. Die asymmetrische Aminofluoranverbindung kann schnell und deutlich Farben verschiedener Farbtönungen bilden, wenn sie in Kontakt gebracht wird oder zusammen verschmolzen wird mit einer elektronenannehmenden Substanz, d.h. einer Säure, beispielsweise als Feststoff, als Gas oder in Lösung, wie einem sauren Ton, Bentonit, Benzoesäure, Naphthol, einem Phenol-Formaldehydharz, einem hydrolysierten Maleinsäureadnhydrid-Styrol-Copolymer und dergleichen oder weiterhin wenn eine organische Lösung der Verbindung oder Verbindungen mit einer Säure behandelt wird.

Es wurde darüberhinaus festgestellt, dass die erfindungsgemässen Verbindungen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen, wie eine hohe Farbbildungsgeschwindigkeit, Farbdichte, Lichtbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Öllöslichkeit und ausserdem die Eigenschaft haben, nicht zu sublimieren. Weiterhin ist es möglich, den Farbton unter Verwendung von Aminothiofluoranverbindungen gemäss der Erfindung zusammen mit bekannten chromogenen Stoffen einzustellen oder durch Verwendung einer Mischung der erfindungsgemässen Verbindungen.

- 14 -

709834/1030

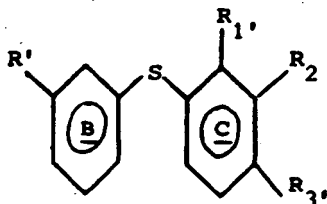


Diese Eigenschaften sind bevorzugte Charakteristika für chromogene Stoffe für druckempfindliche Kopierpapiere, wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere, lichtempfindliche Papiere, Farbtinten und dergleichen. Deshalb sind die Aminothiofluoranverbindungen gemäss der Erfindung ausserordentlich brauchbar und sie sind insbesondere geeignet zur Verwendung als chromogene Stoffe für druckempfindliche Kopierpapiere und wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere.

Wie vorher beschrieben kann nach einer Ausführungsform der Erfindung die asymmetrische Aminothiofluoranverbindung gemäss der Erfindung, die durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben wird nach dem Verfahren A hergestellt werden mittels des Diphenylsulfidderivats, das durch die Formel (II) gekennzeichnet ist oder durch das Verfahren B mittels des Benzoylbenzoesäurederivates, wie es durch die allgemeine Formel (III) wiedergegeben wird.

#### Verfahren A:

Die Aminothiofluoranverbindung gemäss der Erfindung, die durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben wird, kann hergestellt werden, indem man ein Diphenylsulfidderivat der allgemeinen Formel (II)

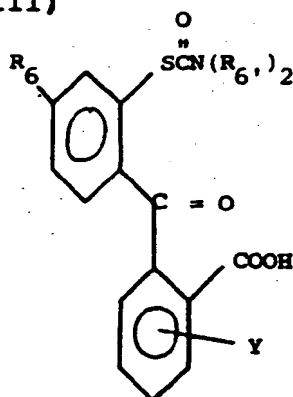


(II)

worin  $R'$  eine substituierte Aminogruppe,  $R_1$ , und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeuten und  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine niedrige Alkylgruppe bedeuten und  $R_1$ , und  $R_2$  oder  $R_2$  und  $R_3$ , mit dem Benzolring C unter Bildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes vereint sein können, mit Phthalsäureanhydrid oder einem kernsubstituierten Derivat davon in Gegenwart eines Kondensierungsmittels umgesetzt und gewünschtenfalls ein Teil oder alle der substituierten Aminogruppen  $R'$ ,  $R_1$ , und  $R_3$ , in eine unsubstituierte Aminogruppe oder -gruppen überführt.

#### Verfahren B:

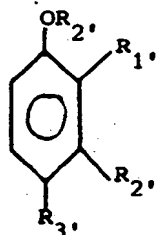
Die Aminothiofluoranverbindung gemäss der Erfindung, die durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben wird, kann auch hergestellt werden, indem man ein Benzoylbenzoesäurederivat (einschliesslich dem Hydrat), die durch die allgemeine Formel (III)



(III)

- 16 -  
26

wiedergegeben wird, worin  $R_6$  eine substituierte Aminogruppe bedeutet,  $R_6$ , eine Niedrigalkylgruppe darstellt mit beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe bedeutet, wie ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe, mit einem Phenolderivat der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

worin  $R_2$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten,  $R_1$ , und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine substituierte Aminogruppe bedeuten, und  $R_1$ , und  $R_2$  oder  $R_2$  und  $R_3$ , mit dem Benzolring unter Ausbildung eines Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ringes vereint sein können, umgesetzt.

Ausserdem kann, wenn wenigstens einer der Reste  $R$ ,  $R_1$  und  $R_3$  der Aminothiofluoranverbindung gemäss der Erfindung wie er durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben wird, eine Aminogruppe ist (d.h. eine unsubstituierte Aminogruppe), die Aminogruppe gewünschtenfalls in eine substituierte Aminogruppe durch Umsetzung mit einem geeigneten Reaktanten überführt werden.

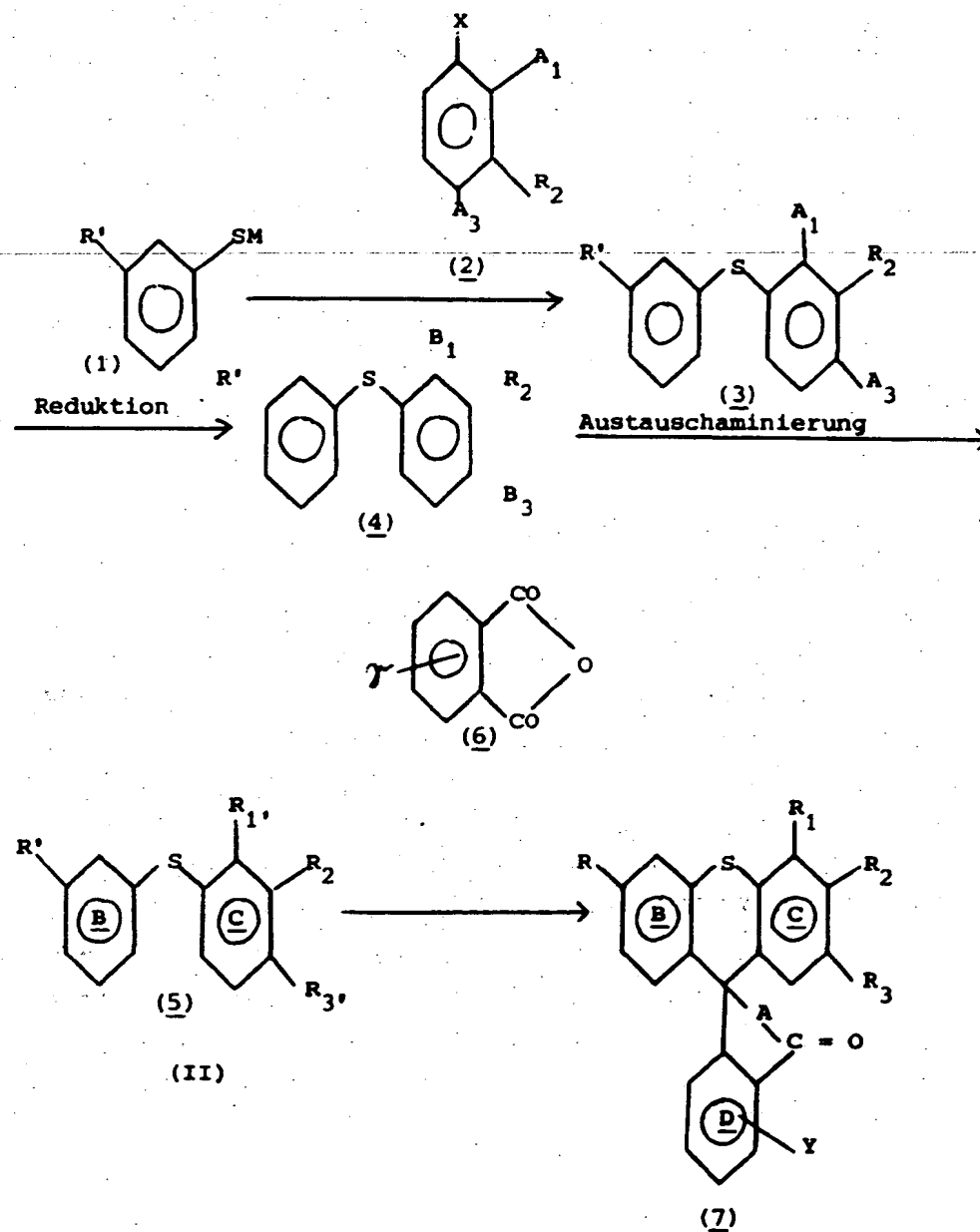
- 17 -

709834/1030

- 17 -  
97

Verfahren A umfasst die Reaktionsstufen, die näher in dem folgenden Reaktionsschema A wiedergegeben sind:

Reaktionsschema A:



(Ia) (worin A = O)

- 18 -

709834/1030

worin M ein Wasserstoffatom oder ein Alkaliatom bedeutet, X ein Halogenatom (beispielsweise Chlor, Brom, Jod und dergleichen),  $A_1$  und  $A_3$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe bedeutet,  $B_1$  und  $B_3$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe bedeuten, und R, R',  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , A und Y die vorher angegebene Bedeutung haben. Das heisst, dass in dem Reaktionsschema A durch Kondensation eines m-substituierten Aminothiophenolderivats oder eines Alkalisalzes davon, wie einem Natriumsalz, Kaliumsalz und dergleichen (1) und einem unsubstituierten oder o- und/oder p-Mono- oder Dinitrohalogenbenzolderivat (2) das Diphenylsulfidderivat (3) erhalten wird. In diesem Fall wird vorteilhafterweise ein alkoholisches Lösungsmittel (wie Methanol, Äthanol, Isopropanol und dergleichen verwendet.

Das aminosubstituierte Diphenylsulfidderivat (IV) wird dann durch chemische Reduktion des Diphenylsulfidderivates (3) mit einem Metall, wie Eisen oder Zink, in Gegenwart einer Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und dergleichen, oder durch katalytische Reduktion des Diphenylsulfidderivats (3) unter einem Wasserstoffstrom in Gegenwart eines Katalysators, wie Raney-Nickel, Palladiumschwarz und dergleichen erhalten. Im letzteren Falle kann die Reduktion leicht durchgeführt werden bei einem Wasserstoffdruck von etwa 25 bis etwa 50 kg/cm<sup>2</sup> und bei einer Reaktionstemperatur von etwa 40 bis etwa 100°C.

Dann kann die Umsetzung zum Erhalten des substituierten Aminodiphenylsulfidderivates (5) aus dem so gebildeten

Amino-substituierten Diphenylsulfidderivat (4) erreicht werden durch Umsetzung des Amino-substituierten Diphenylsulfidderivates (4) mit einem geeigneten Reaktanten in bekannter Weise zur Einführung eines erforderlichen Substituenten in die Aminogruppe. Typische Beispiele für geeignete Reaktanten, die für diesen Zweck verwendet werden können, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Mol pro Mol des Diphenylsulfidderivates (4), sind Alkylierungsmittel, wie Methylchlorid, Äthyljodid, Isoamylbromid, Diäthylsulfat, Monochloressigsäure, Äthylenchlorhydrin, Benzylchlorid, Bromcyclohexyl, Acetaldehyd, Benzaldehyd und Cyclohexanon (die letzteren drei Verbindungen wirken durch die Reduktion der Schiff'schen Base); Acylierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, Benzoylchlorid; Sulfonylierungsmittel, wie p-Toluolsulfonylchlorid, Methansulfonylchlorid, Pyridincarbonsäurechlorid, Pyridinsulfonylchlorid, 8-Chinolinsulfonylchlorid; Arylierungsmittel, wie Jodbenzol, Nitrochlorbenzol, Orthobrombenzoesäure, 1-Chlor-methylnaphthalin und 2-Brom-3-naphthoesäure; Harnstoff und Derivate der genannten Reaktanten.

Bei der vorher beschriebenen Reaktion, in welcher A<sub>1</sub> und A<sub>3</sub> des Diphenylsulfidderivats (3) keine Nitrogruppen sind, werden die anschliessende Reduktionsreaktion und die Amino-austauschreaktion selbstverständlich vermieden. Weiterhin, wenn das substituierte Aminodiphenylsulfidderivat (5) insbesondere das 3,4-substituierte Aminodiphenylsulfidderivat ist, so wird das Derivat nach einem Verfahren erhalten, bei dem 3-Nitrobenzolsulfonylchlorid und ein N-substituiertes Anilinderivat umgesetzt werden, wie es beispielsweise

beschrieben wird durch H. Z. Lecher in J. Org. Chem. 20, 475 (1955). Bei den oben genannten Stufen liegen die Temperaturen bei etwa Rückflusstemperatur und eine geeignete Reaktionszeit beträgt im allgemeinen zwischen etwa 2 bis etwa 24 Stunden.

Bevorzugte Beispiele für die durch  $R'$ ,  $R_1$ , und  $R_3$ , bei den oben beschriebenen substituierten Aminodiphenylsulfidderivaten (5) wiedergegebenen Gruppen sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom (beispielsweise Chlor, Brom, Jod usw.), eine Niedrigalkylgruppe (beispielsweise Methyl, Äthyl, Isopropyl, N-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl und dergleichen), eine niedrige Alkoxygruppe (beispielsweise Methoxy, Äthoxy, Isopropoxy und dergleichen), eine Nitrogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Carboxygruppe, eine Acylgruppe (beispielsweise Formyl, Acetyl, Benzoyl und dergleichen), eine Carboxyamidogruppe (beispielsweise Phenylacetamido, Toluylamino und dergleichen), eine Sulfonamidogruppe (beispielsweise N-Benzyl-N-phenylsulfonamido, Toluolsulfonamido, Phenylsulfonamido und dergleichen), eine Arylgruppe (beispielsweise Phenyl, Naphthyl und dergleichen, die mit Substituenten substituiert sein kann (beispielsweise mit Methyl, Nitrocarboxy und dergleichen), eine Benzylgruppe, eine Benzyloxygruppe, ein aliphatischer Aminrest, ein alicyclischer Aminrest, ein heterocyclischer Aminrest, ein aromatischer Aminrest und dergleichen, und gegebenenfalls können  $R_1$ , und  $R_2$  oder  $R_2$  und  $R_3$ , mit dem Benzolring C vereint sein, unter Bildung eines Naphthalinkerns durch die Gruppe  $-CH=CH-CH=CH-$  oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ring bilden, beispielsweise Indol, Carbazol und dergleichen. Weiterhin

- 21 -

3

bedeutet der Ausdruck "niedrig" wie er hier verwendet wird, eine Bindekette mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Geeignete Beispiele, die nicht limitierend sein sollen, sind aliphatische, aromatische, alicyclische und heterocyclische Aminreste, wie sie vorstehend beschrieben wurden, einschliesslich Methylamino, Äthylamino, Dimethylamino, Diäthylamino, N-Acetyl-N-Äthylamino, Toluoylamino, Naphthalenmethylamino, N-Äthyl-N-Benzylamino, N-Benzylamino, Anilino, N-Äthylanilino, N-Acetylanilino, N,N-Diphenylamino, N-Methyltoluidino, Carboxyanilino, Carboxynaphthylamino, Phenylanilino, N-Benzylanilino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Cyclohexylamino, N-Äthyl-N-cyclohexylamino und Derivate hiervon.

Die Aminothiofluoranverbindung (7), die die gewünschte Verbindung gemäss der Erfindung ist, die durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben wird, kann erhalten werden, indem man das substituierte Aminodiphenylsulfidderivat (5) und Phthalsäureanhydrid oder ein kernsubstituiertes Derivat hiervon (6) (beispielsweise Phthalsäureanhydrid, 4-Nitrophthalsäureanhydrid (worin Y eine Nitrogruppe ist), 4-Chlorphthalsäureanhydrid (worin Y ein Chloratom ist), beispielsweise in einem molaren Verhältnis des substituierten Aminodiphenylsulfidderivates (5) zu dem Phthalsäureanhydrid oder dem kernsubstituierten Derivat davon (6) von etwa 1:1 bis etwa 1:6 in Abwesenheit eines Katalysators oder in Gegenwart eines Friedel-Craft-Katalysators, wie Aluminiumchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Bortrifluorid und dergleichen, in Abwesenheit eines Lösungsmittels (d.h. durch Schmelzen der Reaktanten) oder in Gegenwart eines geeigneten

709834/1030



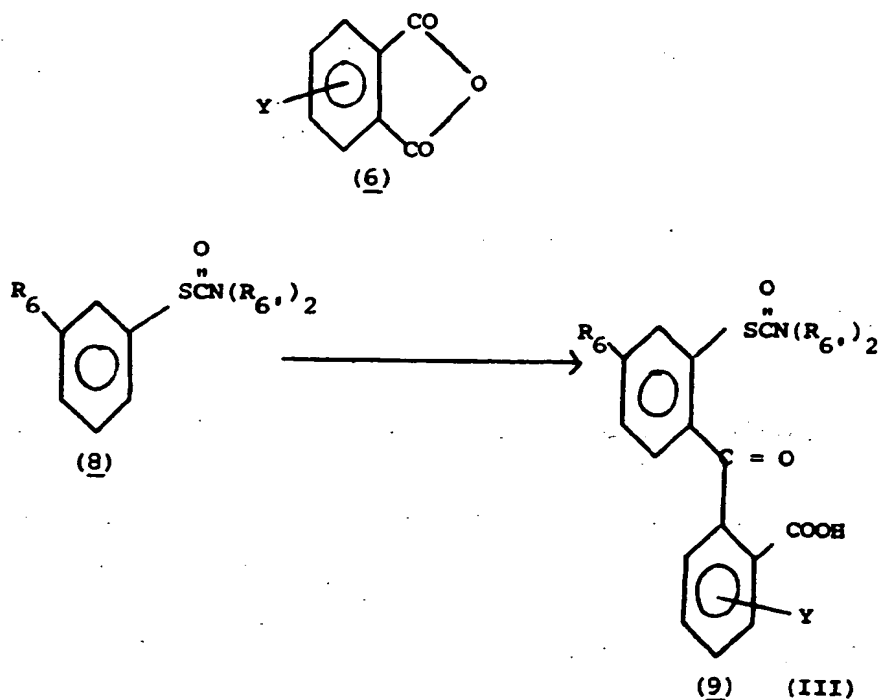
Lösungsmittels, wie Kohlendisulfid, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Chlorbenzol usw. (beispielsweise bei einer Temperatur bis zu etwa Rückfluss) kondensiert, aber die gewünschte Verbindung wird vorzugsweise erhalten durch Schmelzen und Reagieren der beiden oben genannten Verbindungen in Gegenwart eines der vorgenannten Katalysatoren in Abwesenheit eines Lösungsmittels, worauf man dann ein Kondensierungsmittel zugibt, beispielsweise in Mengen von etwa dem 3- bis 30-fachen, bezogen auf einer molaren Basis. Eine geeignete Reaktionszeit liegt im Bereich von etwa 1 bis etwa 75 Stunden. Beispiele für geeignete kernsubstituierte Gruppen des Phthalsäureanhydrids schliessen funktionelle Gruppen ein, wie ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe. Beispiele für geeignete Kondensierungsmittel, die bei der vorgenannten Kondensationsreaktion verwendet werden können, sind Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Polyphosphorsäure, wasserfreies Zinkchlorid, Phosphorpentoxid, Phosphoroxychlorid und dergleichen und diese Kondensierungsmittel können einzeln oder als Mischungen verwendet werden. Wird beispielsweise 98 %-ige Schwefelsäure als Kondensierungsmittel verwendet, so wird die Kondensationsreaktion etwa 1 bis 40 Stunden bei etwa 10 bis 150°C durchgeführt und die Reaktion kann innerhalb von 2 bis 3 Stunden beendet werden, wenn die Reaktion bei etwa 130 bis etwa 150°C durchgeführt wird.

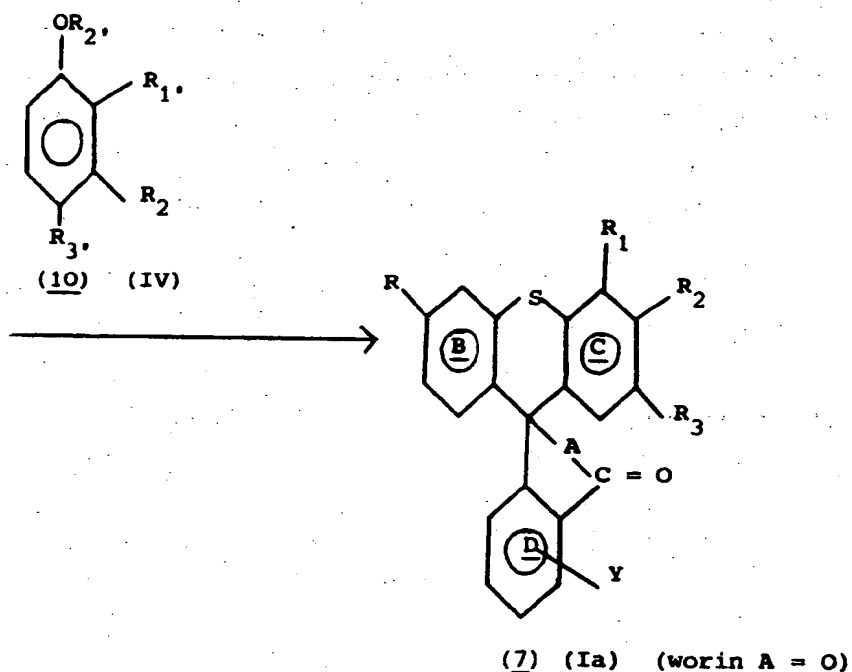
Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Reaktionsmischung auf eine grosse Menge von zerstoßenem Eis gegossen und eine wässrige Lösung eines Alkalis wird auf das Reaktionsgemisch gegeben, um das Reaktionsgemisch schwach

alkalisch zu machen. Das so ausgefällte Reaktionsprodukt wird dann durch Filtrieren gewonnen, beispielsweise durch Absaugen, oder mit Benzol, Chloroform und dergleichen extrahiert und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Dann wird der Rückstand durch Umkristallisation gereinigt, wobei man die farblose oder die leicht gefärbte Aminothiofluoranverbindung gemäss der Erfindung erhält.

Das Verfahren B enthält die im folgenden Reaktionsschema B angegebenen Stufen.

Reaktionsschema B:





worin  $R, R_1, R_2, R_3, R_1', R_2', R_3', R_6, R_6', A$  und  $Y$  die vorher angegebene Bedeutung haben.

Bei dem Reaktionsschema B kann das Benzoessäurederivat (einschliesslich des Hydrats) (9) erhalten werden, indem man das S-3-substituierte Aminophenyldialkylthiocarbamat (8) (siehe beispielsweise M. S. Newman et al., J. Org. Chem., 31, 3980 (1966) und Phthalsäureanhydrid oder ein kernsubstituiertes Derivat hiervon (6) unter Anwendung des Kondensationsverfahren, wie es in Verfahren A beschrieben wird, kondensiert, d.h. in Abwesenheit eines Katalysators oder in Gegenwart eines Friedel-Craft-Katalysators, wie Aluminiumchlorid,

- 25 -  
35

Zinnchlorid, Zinkchlorid, Bortrifluorid und dergleichen, in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Kohlenstoffdisulfid, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Chlorbenzol und dergleichen, aber auch in diesem Falle ist es bevorzugt, die beiden der vorgenannten Verbindungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator in Abwesenheit eines Lösungsmittels zusammenzuschmelzen und reagieren zu lassen. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und anschliessend extrahiert und die Extrakte werden mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und der gebildete Niederschlag wird durch Filtrieren entfernt. Das Filtrat wird angesäuert, beispielsweise auf einen pH zwischen etwa 4 bis 6 und der so gebildete Niederschlag wird durch Filtrieren gewonnen, wobei man das Benzoylbenzoesäurederivat (einschliesslich dessen Hydrat) (9) gewinnt.

Die Aminothiofluoranverbindung (7) gemäss der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben wird, kann erhalten werden indem man die Verbindung (9), die nach der vorgenannten Stufe erhalten wurde, und ein Phenolderivat (10) in Gegenwart eines Kondensierungsmittels umsetzt. Beispiele für geeignete Kondensierungsmittel sind Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Polyphosphorsäure, Essigsäureanhydrid, wasserfreies Zinkchlorid, Phosphoroxychlorid und dergleichen, die einzeln oder im Gemisch verwendet werden können.

Verwendet man 98 %-ige Schwefelsäure als Kondensierungsmittel, so wird die Kondensationsreaktion unter Rühren

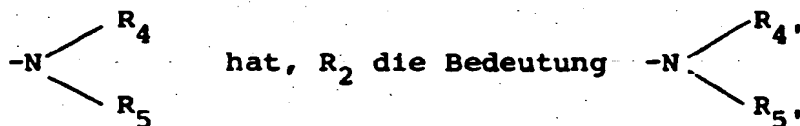
709834/1030

während etwa 1 bis 50 Stunden bei etwa 10 bis etwa 150°C durchgeführt. Anschliessend arbeitet man dann nach der gleichen Verfahrensweise, wie sie zur Herstellung der Aminothiofluoranverbindung (7) in dem vorher beschriebenen Verfahren A beschrieben wurde, und man erhält dann das gewünschte Produkt. Bevorzugte Gruppen, die durch die Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$ , wiedergegeben werden, in dem Phenolderivat (10) sind die Gruppen, die in bezug auf die Verbindung (5) beim Verfahren A vorher aufgezählt worden sind.

Gewünschtenfalls kann die substituierte Aminothiofluoranverbindung (7) durch eine Kondensationsreaktion einer Aminothiofluoranverbindung mit einer Aminogruppe, wie sie nach den beiden vorher beschriebenen Verfahren erhalten wurde, d.h. die Verbindung (7), in welche eine oder mehrere Gruppen  $R$ ,  $R_1$  und  $R_3$  Aminogruppen sind, mit einem der vorher erwähnten geeigneten Reaktanten. Weiterhin können Aminothiofluoranverbindungen, wie sie durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben werden und worin  $R_1$ ,  $R_3$  und/oder Y Nitrogruppe sind, oder worin  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_2$  und  $R_3$  mit dem Benzolring C unter Bildung einer Carbazolgruppe vereint sind, erhalten werden, durch eine ähnliche Reaktion und die Bildung dieser Verbindung ist durch Dünnschichtchromatografie bestätigt worden. Beispielsweise ist ein Kondensationsprodukt aus 2(4'-Dimethylamino-2'-dimethylaminocarbonylthiobenzoyl)benzoesäure und 1,2,3,4-Tetrahydro-6-äthoxycarbazol in Gegenwart von Kieselgel dunkelrot gefärbt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann

eine Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung, wie sie durch die allgemeine Formel (Ib) wiedergegeben wird, worin A<sup>n</sup> eine Gruppe darstellt, die fähig ist, mit dem Benzolring D ein Lactam zu bilden, R die Bedeutung



hat, worin R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> und R<sub>5</sub>', die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten, und R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> jeweils ein Wasserstoffatom darstellen und Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe darstellt, hergestellt werden.

Als farblose chromogene Stoffe, die sich rot verfärben, sind chromogene Verbindungen der Fluoranserie und der Fluoran- $\gamma$ -lactam-Serie bekannt. Der letztere Typ der Fluoranverbindungen hat einen Lactamring, und Rhodamin-lactamverbindungen sind seit geraumer Zeit als chromogene Materialien verwendet worden und in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben worden. Dagegen sind die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen gemäss der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (Ib) wiedergegeben werden, bisher nicht beschrieben worden.

Die Aminothiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (V), die das Ausgangsprodukt für die Herstellung der Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung gemäss der Erfindung, wiedergegeben durch die allgemeine Formel (Ib), ist, ist instabil

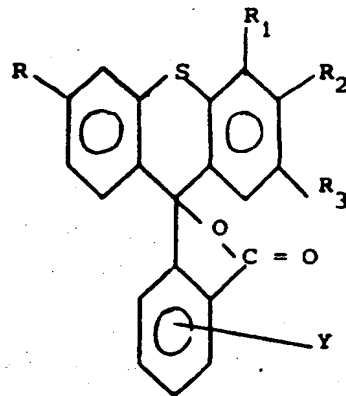
und wird als Rhodamin-B-Derivat rot gefärbt und verfärbt sich weiterhin im Laufe der Zeit, wenn man sie stehen lässt. Andererseits wurde gefunden dass die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen gemäss der Erfindung, die durch die allgemeine Formel (Ib) wiedergegeben werden, an Luft stabil sind und eine Reihe wünschenswerter Eigenschaften haben, als chromogene Materialien für druckempfindliche Kopierpapiere, wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere, lichtempfindliche Papiere und dergleichen, d.h. dass sie sehr brauchbare Verbindungen darstellen.

Das heisst, dass zusätzlich zu den Aminothiofluoranverbindungen gemäss der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (Ia) wiedergegeben werden, die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen gemäss der Erfindung, wie sie durch die allgemeine Formel (Ib) wiedergegeben werden, farblose oder leicht gefärbte Pulver darstellen, die in zahlreichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, und die eine rot-rosa Farbe bilden, wenn sie in Kontakt mit einem elektronenannehmenden Material kommen, wie einer festen anorganischen Säure, einer organischen Säure oder einem organischen Säurepolymeren in Form eines Pulvers oder als Lösung, oder wenn sie zusammengeschmolzen werden mit einem elektronenannehmenden Material. Weiterhin kann jede gewünschte Farbe erzielt werden, indem man die Amino-thiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung gemäss der allgemeinen Formel (Ib) zusammen mit bekannten chromogenen Materialien verwendet.

Da die Farbschattierung, die durch die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen gemäss der Erfindung der allgemeinen

Formel (Ib) nach einer längeren Wellenlänge verschoben ist, als die der entsprechenden chromogenen Materialien aus der Rhodaminserie und der Aminofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen, entwickeln die erfindungsgemässen Verbindungen eine dunkelpurpurrote Farbe. Darüberhinaus emittieren die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen der Erfindung eine starke Fluoreszenz in einer Lösung aus einer Fettsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und dergleichen.

Die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen gemäss der Erfindung der allgemeinen Formel (Ib) können hergestellt werden indem man, beispielsweise unter Rückfluss, eine Aminothiofluoranverbindung der allgemeinen Formel (V)



(V)

in welcher R  $\begin{array}{c} \diagup R_4 \\ -N \\ \diagdown R_5 \end{array}$ , R<sub>2</sub>  $\begin{array}{c} \diagup R_4' \\ -N \\ \diagdown R_5' \end{array}$  bedeuten und worin



- 30 -  
40

$R_4$ ,  $R_{4'}$ ,  $R_5$  und  $R_{5'}$  gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeuten,  $R_1$  und  $R_3$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und Y ein Wasserstoffatom oder eine funktionelle Gruppe darstellt, wie ein Halogenatom (beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder dergleichen), oder eine Nitrogruppe oder ein Säureadditionssalz hiervon mit mehr als einer äquivalenten Menge Ammoniak, eines primären Amins oder eines Hydrazinderivates in einem organischen Lösungsmittel oder Nicht-Lösungsmittel umgesetzt, wobei Beispiele für geeignete Säureadditionssalze der vorgenannten Aminofluoranverbindung Hydrochloride, Sulfate und Perchlorate einschliessen und wobei in einigen Fällen Phosphoroxychlorid wirksam als Katalysator verwendet werden kann.

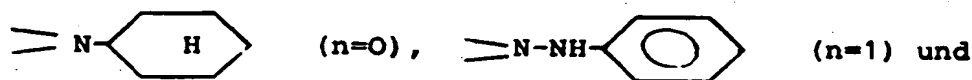
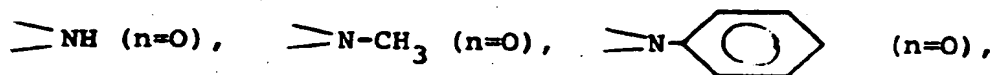
Eine geeignete Reaktionszeit für die Umsetzung liegt im Bereich von 2 bis 10 Stunden. Eine geeignete Menge an Ammoniak, primärem Amin oder Hydrazinderivat, in bezug auf das 3,6-Bis-substituierte Aminothiofluoranderivat (V) liegt im Molverhältnis von etwa 1:1 oder höher, wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, und von etwa 3:1 bis etwa 10:1, wenn kein Lösungsmittel verwendet wird.

Typische Beispiele für primäre Amine oder Hydrazinderivate, die bei der vorgenannten Reaktion verwendet werden können, sind Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Toluidin, Chloranilin, Nitroanilin, Benzylanilin, Naphthylamin, Aminopyridin, Aminochinolin, Methylhydrazin, Äthylhydrazin, Phenylhydrazin, Tolyhydrazin, Nitrophenylhydrazin, Naphthylhydrazin und dergleichen. Je nach der Art des verwendeten

709834/1030

- 24 -  
44

Amins oder Hydrazinderivates kann die Gruppe A die in der Lage ist, eine Lactambindung in der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) zu bilden, dargestellt werden durch  $\text{>N(NH)}_n\text{R}_7$  worin  $\text{R}_7$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine alicyclische Gruppe oder eine aromatische Gruppe darstellt und  $n$  0 oder 1 ist (beispielsweise

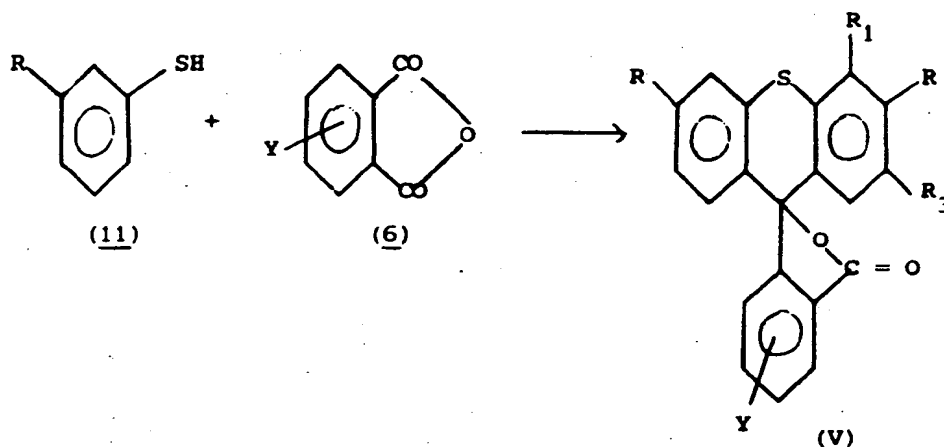


dergleichen.

Darüberhinaus können 3,6-Bis-substituierte Aminofluoranverbindungen der allgemeinen Formel (V) nach dem Verfahren C oder D, wie nachfolgend gezeigt wird, hergestellt werden:

#### Verfahren C:

Die Verbindung (V) wird hergestellt nach dem folgenden Reaktionsschema:

- 22 -  
42

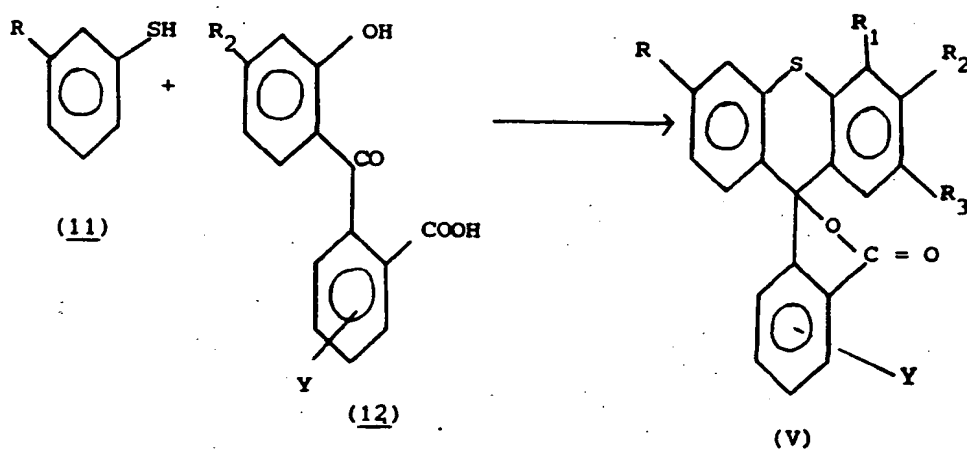
worin in (V), wenn  $R_2$  gleich R ist, R gleich  $\begin{array}{c} \diagup R_4 \\ -N \\ \diagdown R_5 \end{array}$

bedeutet, durch Rückflussbehandlung oder Schmelzen eines m-substituierten Amino-thiophenolderivats (11) mit Phthal-säureanhydrid oder einem kernsubstituierten Derivat davon (6) in einem Molverhältnis von etwa 2:1 in Anwesenheit eines Katalysators oder in Gegenwart eines Friedel-Craft-Katalysators, wie Aluminiumchlorid, Zinnchlorid und dergleichen in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, wie Kohlendisulfid, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Chlorbenzol und dergleichen, aber bevorzugt ist das einfache Zusammenschmelzen der

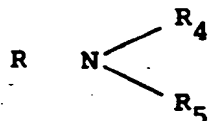
vorgenannten Reaktanten in Gegenwart der vorgenannten Katalysatoren und in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Funktionelle Gruppen, wie ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe, können als Kernsubstituenten des Phthalsäureanhydrids vorliegen.

#### Verfahren D:

Die Verbindung kann auch hergestellt werden nach dem folgenden Reaktionsschema:



worin in (V), wenn R<sub>2</sub> gleich R oder R<sub>2</sub> verschieden von R ist



bedeutet und R<sub>2</sub>  $\begin{array}{c} R_4' \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R_5' \end{array}$ . Durch Reaktion

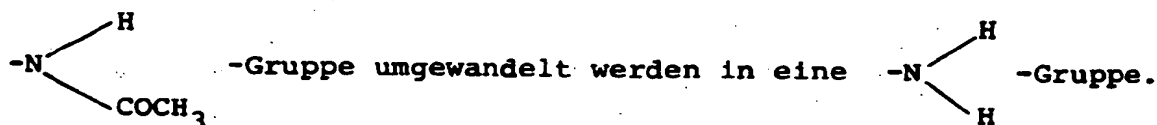
eines m-substituierten Aminothiophenolderivats (11) mit einer 2-(4'-substituierten amino-2'-hydroxybentoyl)-4 (oder 5)-substituierten Benzoesäure (12) (beispielsweise, wenn der Substituent in der 4- (oder 5-) Stellung die Bedeutung von Y wie vorher angegeben hat), in Gegenwart eines Kondensierungsmittels. Die Reaktion kann beispielsweise in Gegenwart oder in Abwesenheit der vorher erwähnten Friedel-Craft-Katalysatoren durchgeführt werden, unter Verwendung eines Kondensierungsmittels, wie Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Phosphorpentoxid, Phosphoroxychlorid usw. Bevorzugt ist es, die Reaktion etwa 1 bis 6 Stunden durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, in Gegenwart der vorgenannten Katalysatoren unter Anwendung eines Molverhältnisses der Reaktanten von etwa 1:1 durchzuführen.

Weiterhin kann die Aminothiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindung der allgemeinen Formel (Ib), in welcher Y eine Nitrogruppe bedeutet, auch durch eine ähnliche Reaktion erhalten werden und die Bildung dieser Verbindung ist durch Dünnschichtchromatografie bestätigt worden.

In der vorhergehenden Beschreibung entsprechen R', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, und R<sub>5</sub>, im allgemeinen R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub>, wobei aber für den Fachmann ersichtlich ist, dass Veränderungen hier vorliegen können, aufgrund der Arbeitsweise oder der verwendeten Reaktionsbedingungen oder der Art des tatsächlich verwendeten Substituenten. Wenn beispielsweise R' eine substituierte Aminogruppe ist, so kann

- 25 -  
45

eine solche in eine unsubstituierte Aminogruppe und umgekehrt, überführt werden, beispielsweise kann eine



Beispiele für die Herstellung von typischen erfindungsgemässen Verbindungen werden in den nachfolgenden Beispielen gegeben und farbige Aufzeichnungsmaterialien unter Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen werden gleichfalls ausführlich in den Beispielen beschrieben, aber diese Beispiele sollen in keiner Weise limitierend ausgelegt werden. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teile, Prozente und Verhältnisse auf das Gewicht bezogen.

#### Herstellungsbeispiele

##### Stufe (1)

In 80 ml Methanol wurden 20,0 g N,N-Diäthylamino-m-thiophenol (Siedepunkt 103 bis 105°C/0,2 mmHg), das hergestellt worden war nach dem Verfahren von M. S. Newman et al., J. Org. Chem., 31, 3980 (1966) gelöst und dann wurden tropfenweise bei einer Temperatur unterhalb 15°C 21,3 g einer 28 Gew.-%-igen Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zugegeben. Nach allmählicher

Zugabe von 19,2 g p-Nitro-chlorbenzol zu der so erhaltenen Lösung, wurde die erhaltene Mischung 5 Stunden unter Rückflusstemperatur gehalten. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur (etwa 20°C) gekühlt und die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus n-Propanol kristallisiert, wobei man 29,4 g (Ausbeute 88 %) 3-Diäthylamino-4'-nitro-diphenylsulfid erhielt. Schmelzpunkt: 76,0 bis 76,5°C.

Elementaranalyse für  $C_{16}H_{18}O_2N_2S$

Berechnet (%)	C 63,55	H 6,00	N 9,26	S 10,60
Gefunden (%)	63,45	6,05	9,20	10,71

Stufe (2)

Nach Reduktion von 24,0 g des 3-Diäthylamino-4'-nitro-diphenylsulfids, erhalten in Stufe (1) in einem Autoklaven unter einem Wasserstoffstrom mit einem Druck von 50 kg/cm<sup>2</sup> in Gegenwart von 4,0 g Raney-Nickel als Katalysator und 100 ml Methylalkohol während 3 Stunden bei 40 bis 50°C wurde der Raney-Nickel-Katalysator entfernt und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Entfernen des in Benzol unlöslichen Materials aus der Reaktionsmischung wurden 21,2 g (Ausbeute 98 %) 3-Diäthylamino-4'-aminodiphenylsulfid erhalten. Siedepunkt: 180 bis 182°C/0,07 mmHg

Elementaranalyse für  $C_{16}H_{20}N_2S$ :

Berechnet (%)	C 70,54	H 7,40	N 10,28	S 11,77
Gefunden (%)	70,50	7,34	10,35	11,84

Stufe (3a)

Eine Mischung aus 50 g 3-Diäthylamino-4'-amino-diphenylsulfid, erhalten in Stufe (2), 1,8 g Natriumacetat, 7,0 g Raney-Nickel-Katalysator und 41 g 90 %-iger Acetaldehyd in 1000 ml Methanol, wurden in einen Autoklaven gegeben und nach Aufpressen von Wasserstoff mit einem Druck von  $25 \text{ kg/cm}^2$  wurde die Reaktion 4 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dann wurde das Reaktionsprodukt wie in Stufe (2) behandelt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert, wobei man 50,7 g (Ausbeute 84 %) 3,4'-Bis-diäthylaminodiphenylsulfid erhielt. Schmelzpunkt:  $46,0$  bis  $46,5^\circ\text{C}$ .

Elementaranalyse für  $C_{20}H_{28}N_2S$ :

Berechnet (%)	C 73,12	H 8,59	N 8,52	S 9,76
Gefunden (%)	73,17	8,56	8,62	9,65

Stufe (3b)

Eine Mischung aus 30 g des in Stufe (2) erhaltenen 3-Diäthylamino-4'-aminodiphenylsulfids, 200 g Benzylchlorid und 46 g Natriumcarbonat wurden 20 Stunden in 200 ml



Toluol unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das feste Material abfiltriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck destilliert. Der gebildete Rückstand wurde mit 200 ml Methanol gemischt und anschliessend gerührt und die gebildeten Kristalle wurden durch Filtration gewonnen, wobei man 47,4 g (Ausbeute 95 %) 3-Diäthylamino-4'-dibenzylamino-diphenylsulfid mit einem Schmelzpunkt von 101 bis 106°C erhielt. Das Produkt wurde weiter umkristallisiert aus Äthylacetat, wobei man 43,4 g (Ausbeute 87 %) des reinen gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 109 bis 110°C erhielt.

Elementaranalyse für  $C_{30}H_{32}N_2S$ :

Berechnet (%)	C 79,60	H 7,13	N 6,19	S 7,08
Gefunden (%)	79,60	7,05	6,16	7,18

Stufe (3c):

Eine Mischung aus 25 g des in Stufe (2) erhaltenen 3-Diäthylamino-4'-amino-diphenylsulfids (2), 4,8 g 90 %-iger Acetaldehyd, 0,9 g Natriumacetat, 12 g Raney-Nickel-Katalysator und 100 ml Methanol wurden in einem 200 ml Autoklaven 4 Stunden bei 18 bis 22°C umgesetzt, während Wasserstoff mit 25 kg/cm<sup>2</sup> eingeleitet wurde. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde aus Ligroin, wie in Stufe (2), umkristallisiert, wobei man 22,1 g (Ausbeute 80 %) 3-Diäthylamino-4'-äthylamino-diphenylsulfid mit einem Schmelzpunkt von 41,0 bis 42,0°C erhielt.

Elementaranalyse für  $C_{18}H_{24}N_2S$ :

Berechnet (%)	C 71,95	H 8,05	N 9,32	S 10,67
Gefunden (%)	71,80	8,09	9,39	10,73

Stufe (3d)

In 15 ml Essigsäure wurden 10 g des in Stufe (3c) erhaltenen 3-Diäthylamino-4'-äthylamino-diphenylsulfids gelöst und nach tropfenweiser Zugabe zu der Lösung von 3,9 g Essigsäureanhydrid bei 60°C wurde die Mischung 2 1/2 Stunden bei 80°C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen und anschliessend mit Natriumcarbonat neutralisiert und dann mit Benzol extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Extrakt wurden 10,4 g (91 %) 3-Diäthylamino-4'-N-acetyl-N-äthylamino-diphenylsulfid mit einem Schmelzpunkt von 181 bis 183°C/0,11 mmHg erhalten.

Elementaranalyse für  $C_{20}H_{26}N_2OS$ :

Berechnet (%)	C 70,14	H 7,65	N 8,18	S 9,36
Gefunden (%)	70,10	7,63	8,30	9,41

Stufe (3e)

In 50 g Essigsäure wurden 25 g 3-Diäthylamino-4'-amino-diphenylsulfid, erhalten in Stufe (2) gelöst und nach tropfenweiser Zugabe zu der Lösung von 20 g Essigsäureanhydrid

bei 60 bis 70°C wurde die Mischung 4 Stunden bei 100°C umgesetzt. Nach Umkristallisieren des Reaktionsgemisches aus Methanol, wie in Stufe (3d), wurden 26,8 g (93 %) 3-Diäthylamino-4'-acetylamino-diphenylsulfid erhalten. Schmelzpunkt: 112,0 bis 113,5°C.

Elementaranalyse für  $C_{18}H_{22}N_2OS$ :

Berechnet (%)	C 68,75	H 7,05	N 8,91	S 10,20
Gefunden (%)	68,85	7,09	9,02	10,22

Stufe (4)

Eine Mischung aus 15,0 g S-3-Dimethylamino-phenyl-dimethylthiocarbat (siehe beispielsweise M.S. Newman et al.; J. Org. Chem., 31, 3980 (1966)) und 10,0 g Phthalsäureanhydrid wurden bei 130°C in Gegenwart von 4,5 g Aluminiumchlorid 90 Minuten umgesetzt. Die gebildete Reaktionsmischung wurde zersetzt und mit 5 n Chlorwasserstoffsäure extrahiert und schwach alkalisch mit Natriumcarbonat gemacht und der gebildete Niederschlag wurde durch filtrieren entfernt. Das gebildete Filtrat wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und der gebildete Niederschlag wurde gewonnen, wobei man 10,0 g 2(4'-Dimethylamino-2'-dimethylaminocarbonylthio-benzoyl)-benzoesäure-monohydrat erhielt. Der Schmelzpunkt dieses Produktes konnte wegen der Anwesenheit des Wassers nicht festgestellt werden.

- 44 -  
51Elementaranalyse für  $C_{19}H_{20}N_2O_4S \cdot H_2O$ :

Berechnet (%)	C 58,45	H 5,68	N 7,17	S 8,12
Gefunden (%)	58,53	5,80	7,10	8,25

Stufe (5a)

Eine Mischung aus 6 g des nach Stufe (3a) erhaltenen 3,4-Bis-diäthylaminodiphenylsulfids und 12 g Phthalsäureanhydrid wurden 1 Stunde bei 140°C in Gegenwart von 10 g Aluminiumchlorid umgesetzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf 50°C wurden allmählich 90 ml konzentrierte Schwefelsäure (98 %) zugegeben und die Mischung wurde 1 Stunde bei 130°C gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Eiswasser gegossen und mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Das isolierte Produkt wurde mit Benzol extrahiert und der Extrakt wurde konzentriert bis zur Trockne. Zu dem Rückstand wurde dann Methanol gegeben und der gebildete Niederschlag wurde gewonnen und aus einer Mischung aus Benzol und Methanol umkristallisiert (etwa 2:1 V/V) wobei man 4,4 g farblose Kristalle (53 %) von 3,7-Bis-diäthylamino-thiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 187,5 bis 189,0°C erhielt.

Elementaranalyse für  $C_{28}H_{30}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 73,36	H 6,55	N 6,11	S 6,99
Gefunden (%)	73,36	6,60	5,90	7,10

$\lambda_{\max}^*$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 480 nm, 459 nm  
684 nm, 405 nm

- 42 -  
S

- \* Die Werte von  $\lambda_{\max}$  entsprechen, in dieser Reihenfolge, der maximalen Absorption, der zweiten maximalen Absorption, der dritten maximalen Absorption usw. Die Zahlenwerte für " $\lambda_{\max}$ " wie sie nachfolgend angegeben werden, haben die gleiche Bedeutung.

In den Infrarotabsorptionsspektren wurden die charakteristischen Absorptionslinien des Carbonyls des Lactonrings bei etwa  $1750 \text{ cm}^{-1}$  bei allen Aminothiofluoranverbindungen, die durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben werden, festgestellt.

#### Stufe (5b)

Führt man die gleiche Kondensationsreaktion und Nachbehandlung wie in Stufe (5a) durch, mit der Ausnahme, dass jeweils das 3-Diäthylamino-4'-acetylamino-diphenylsulfid bzw. das 3-Diäthylamino-4'-dibenzylamino-diphenylsulfid, erhalten in den Stufen (3e) bzw. (3b), verwendet wird, so erhält man farblose Kristalle von 3-Diäthylamino-7-aminothiofluoran mit einem Schmelzpunkt von  $203,5$  bis  $205,0^\circ\text{C}$ .

#### Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ :

Berechnet (%)	C 71,62	H 5,51	N 6,96	S 7,97
Gefunden (%)	71,66	6,52	6,89	8,01

$\lambda_{\max}$  in 95 %iger Essigsäurelösung: 623 nm, 440 nm, 463 nm

Stufe (5c)

Arbeitet man nach der Kondensationsreaktion und der Nachbehandlung wie in Stufe (5a), mit der Ausnahme, dass man jeweils 3-Diäthylamino-4'-äthylamino-diphenylsulfid und 3-Diäthylamino-4'-äthylamino-diphenylsulfid verwendet, das in den Stufen (3c) bzw. (3d) erhalten wurde, so erhält man farblose Kristalle von 3-Diäthylamino-7-äthylamino-thiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 111 bis 112°C.

Elementaranalyse für  $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 72,56	H 6,05	N 6,51	S 7,44
Gefunden (%)	72,49	6,11	6,66	7,60

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 655 nm, 450 nm,  
470 nm und 402 nm

Stufe (5d)

Eine Mischung aus 5 g des 3-Diäthylamino-4'-dibenzylamino-diphenylsulfids, erhalten in Stufe (3b) und 10 g Phthalsäureanhydrid wurden in Gegenwart von 8 g Aluminiumchlorid bei 140°C geschmolzen und die Mischung wurde 1 Stunde und 30 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 70 ml konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur unterhalb 25°C wurde das Produkt aufgelöst und die erhaltene Mischung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Produkt wie in Stufe (5a) behandelt, wobei man 3,1 g (48 %) farbloser

Kristalle aus 3-Diäthylamino-7-dibenzylamino-thiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 138 bis 140°C erhielt.

Elementaranalyse für  $C_{38}H_{34}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 78,35	H 5,84	N 4,81	S 5,50
Gefunden (%)	78,30	5,88	4,81	5,40

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 662 nm, 480 nm,  
452 nm und 402 nm

#### Stufe (5e)

Eine Mischung aus 5 g des 3-Diäthylamino-7-aminothiofluorans, erhalten in Stufe (5b), 30 g Benzylchlorid und 6 g Kaliumcarbonat wurde unter Rückfluss erhitzt. Es wurden feste Stoffe gebildet und abfiltriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck destilliert. Zu dem Rückstand wurde Methanol gegeben und der gebildete Niederschlag wurde durch Filtrieren gewonnen durch Absaugen und aus einer Mischung aus Benzol und Methanol umkristallisiert (etwa 2:1 V/V), wobei man 5,6 g (77 %) 3-Diäthylamino-7-dibenzylaminothiofluoran wie in Stufe (5d) erhielt.

#### Stufe (5f)

Führt man die gleiche Kondensationsreaktion und Nachbehandlung wie in Stufe (5a) durch, mit der Ausnahme, dass man

- 45 -  
5

6,0 g 2,3'-Bis-diäthylamino-diphenylsulfid, wie in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigt wird, verwendet, so erhält man 4,0 g (48 %) an 3,5-Bis-diäthylaminothiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 176,5 bis 178,0°C.

Elementaranalyse für  $C_{28}H_{30}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 73,36	H 6,55	N 6,11	S 6,99
Gefunden (%)	73,20	6,57	6,15	6,90

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 581 nm, 542 nm, 500 nm, 428 nm und 405 nm

Stufe (5g)

Führt man die Kondensationsreaktion und die Nachbehandlung wie in Stufe (5a) durch, mit der Ausnahme, dass man das 3,4'-Bis-diäthylamino-3'-methyl-diphenylsulfid, wie in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigt wird, verwendet, so erhält man 3,7-Bis-diäthylamino-6-methyl-thiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 151,0 bis 152,5°C.

Elementaranalyse für  $C_{27}H_{28}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 73,04	H 6,96	N 6,09	S 6,96
Gefunden (%)	73,25	6,85	6,07	7,04

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 576 nm und 535 nm



- 46 -  
56

Stufe (5h)

Führt man die gleiche Kondensationsreaktion und Nachbehandlung wie in Stufe (5a) durch, mit der Ausnahme dass man 3-Diäthylamino-4'-dimethylaminodiphenylsulfid, wie in Tabelle 1 gezeigt wird, erhalten aus 3-Nitro-4'-dimethylaminodiphenylsulfid, verwendet, so erhält man 3-Diäthylamino-7-dimethylaminothiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 176,5 bis 178,1°C.

Elementaranalyse für  $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 72,53	H 6,09	N 6,51	S 7,45
Gefunden (%)	72,43	6,11	6,60	7,50

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 457 nm, 483 nm,  
666 nm und 405 nm

Stufe (5i)

Eine Mischung aus 10,8 g 2(4'-Dimethylamino-2'-dimethylaminocarbonylthiobenzoyl)benzoesäure-monohydrat, erhalten in Stufe (4) und 6,0 g 4-Hydroxydiphenylamin, wurden in 50 ml konzentrierter Schwefelsäure (98 %) 6 Stunden bei 50°C umgesetzt. Behandelt man das Reaktionsgemisch dass wie in Stufe (5a) so erhält man 5,0 g 3-Dimethylamino-7-anilinothiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 256,0 bis 258,0°C.

Elementaranalyse für  $C_{28}H_{22}N_2O_2S$ :

2707784

- 47 -  
57

Berechnet (%)	C 74,65	H 4,92	N 6,22	S 7,12
Gefunden (%)	74,52	4,85	6,28	7,21

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 442 nm, 466 nm und 600 nm

Stufe (5j)

Arbeitet man nach der gleichen Arbeitsweise wie in Stufe (5i) mit der Ausnahme, dass 6,0 g 2(4'-Diäthylamino-2'-dimethylaminocarbonylthiobenzoyl)benzoesäure, erhalten in Stufe (4), und 2,5 g 3-Methyl-4-dimethylaminophenol umgesetzt wurden, während 2 Stunden bei 90°C unter Verwendung von 25 ml konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man 3-Diäthylamino-6-methyl-7-dimethylamino-thiofluoran. Schmelzpunkt 151,6 bis 152,9°C.

Elementaranalyse für  $C_{27}H_{28}N_2O_2S$ :

Berechnet (%)	C 72,95	H 6,35	N 6,30	S 7,21
Gefunden (%)	73,02	6,39	6,25	7,30

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 597 nm, 435 nm und 410 nm

Stufe (5k)

Arbeitet man in der gleichen Verfahrensweise wie in Stufe (5j) mit der Ausnahme, dass man p-Aminoanisol verwendet,

- 48 -

709834/1030

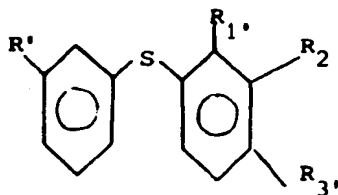
und dass die Umsetzung bei 70°C 3 Stunden durchgeführt wird, so erhält man 3-Diäthylamino-7-aminothiofluoran (5b).

Die Eigenschaft der typischen Verbindungen, die durch die Formel (II) wiedergegeben werden und die nach den Beispielen erhalten wurde, sind in der Tabelle 1 angegeben.

Indem man die in Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen mit Phthalsäureanhydrid oder einem kernsubstituierten Derivat davon umgesetzt erhält man die entsprechenden Verbindungen gemäss der Erfindung, wie sie durch die Formel (I) wiedergegeben werden.

2707784

Tabelle 1

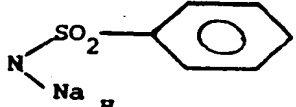
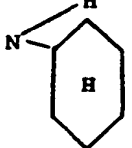


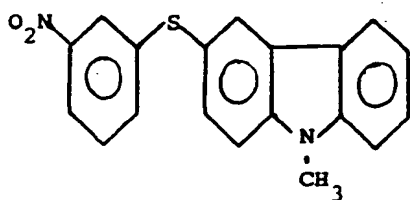
<u>R'</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>Physikalische Eigenschaften</u>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	NO <sub>2</sub>	Fp. 91,0-92,5°C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	NH <sub>2</sub>	Fp. 78,0-79,0°C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 89,5-91,0°C
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 75,4-76,8°C
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	NO <sub>2</sub>	H	H	Kp. 178-180°C/ 0,10 mmHg
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	Kp. 158-162°C/ 0,06 mmHg
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Kp. 180-185°C/ 0,06 mmHg
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 181,0-182,0°C (Hydrochlorid)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Kp. 157-159°C/ 0,08 mmHg
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Fp. 175,0-179,0°C (Hydrochlorid)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Fp. 121,5-123,0°C
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H		Fp. 137,0-139,0°C
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H		Fp. 70,5-71,5°C
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H		Fp. 110,5-113,5°C

709834/1030

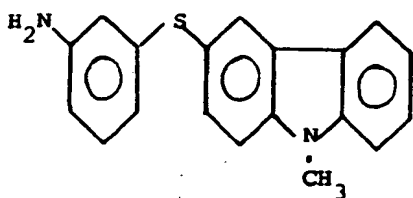
2707784

Fortsetzung von Tabelle 1

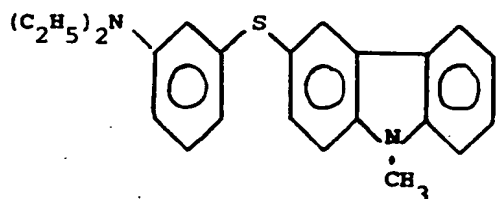
<u>R'</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>Physikalische Eigenschaften</u>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H		Fp. 194,0-197,0°C
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H		Fp. 33,5-35,5°C Kp. 173-175°C/ 0,08 mmHg
NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 188,0-189,9°C (Perchlorat)
NH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 120,0-122,0°C (Hydrochlorid)



Fp. 134,0-138,0°C



Fp. 132,0-133,0°C



Fp. 121,0-123,0°C

Stufe (6a)

In 100 ml Äthanol wurden 8 g 3,6-Bis-diäthylamino-thiofluoranperchlorat, wiedergegeben durch die Formel (V) und hergestellt nach Verfahren (C) oder (D) und 8 g Ammoniak gelöst und die so erhaltene Lösung wurde in einen 200 ml Autoklaven gegeben, wo die Umsetzung 2 Stunden bei 150°C durchgeführt wurde. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurden die ausgefallenen Kristalle durch Filtrieren gesammelt und aus einer Mischung aus Benzol und Methanol (etwa 3:1 V/V) umkristallisiert, wobei 4,5 g des farblosen Lactams von 2-[3,6-Bis-diäthylamino-9-amino-thioxanthyl]-benzoesäure mit einem Schmelzpunkt von 247,5 bis 249,0°C erhielt.

Elementaranalyse für C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>OS:

Berechnet (%)	C 72,06	H 7,16	N 9,70	S 7,39
Gefunden (%)	72,00	7,25	9,67	7,34

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 576 nm und 535 nm

Stufe (6b)

Eine Mischung aus 5 g des durch die Formel (V) wiedergegebenen 3,6-Bis-diäthylaminothiofluorans und 8 g Cyclohexylamin wurden unter Erhitzen 7 Stunden unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde auf 700 ml Eis gegossen und der gebildete Niederschlag wurde durch filtrieren und Absaugen gewonnen, mit Methanol gewaschen und aus Benzol

- 52 -  
62

umkristallisiert, wobei man 2,1 g des Lactams von 2-[3,6-Bis-diäthylamino-9-cyclohexylamino-thioxanthyl]-benzoesäure mit einem Schmelzpunkt von 135,0 bis 137,0°C erhielt.

Elementaranalyse für  $C_{32}H_{40}N_3OS$ :

Berechnet (%)	C 75,70	H 7,61	N 7,79	S 5,94
Gefunden (%)	75,79	7,48	7,76	5,95

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 577 und 535 nm

Stufe (6c)

Arbeitet man wie in Stufe (6b) mit der Ausnahme, dass man Phenylhydrazin verwendet, so erhält man ein farbloses Lactam von Anhydro-[2-(3,6-bis-diäthylamino-9-phenylhydrazino-thioxanthyl)-benzoesäure mit einem Schmelzpunkt von 186,0 bis 187,5°C.

Elementaranalyse für  $C_{32}H_{36}N_4OS$ :

Berechnet (%)	C 74,45	H 6,57	N 10,22	S 5,84
Gefunden (%)	74,40	6,56	10,14	5,98

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 579 nm und 535 nm.

Stufe (6d)

Zu 10 g Anilin wurden 5 g 3,6-Bis-diäthylaminothiofluoran gegeben und das ganze wurde erwärmt bis zum Auflösen bei 70°C.

Nach tropfenweiser Zugabe von 5 g Phosphoroxychlorid wurde die erhaltene Lösung 3 Stunden unter Rückfluss gehalten und eine Wasserdampfdestillation wurde durchgeführt, um den Niederschlag zu erhalten. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit Toluol extrahiert und umkristallisiert, wobei man im wesentlichen farblose Kristalle in einer Menge von 3,5 g aus dem Lactam der 2-[3,6-Bis-diäthylamino-9-anilinothioxanthyl]-benzoesäure mit einem Schmelzpunkt von 274,0 bis 277,0°C erhielt.

Elementaranalyse für  $C_{34}H_{35}N_3OS$ :

Berechnet (%)	C 76,51	H 6,61	N 7,87	S 6,01
Gefunden (%)	76,40	6,59	7,81	6,15

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 577 nm und 535 nm.

Herstellungsbeispiele für 3,6-Bis-substituierte Aminofluoranderivate, wie sie durch die allgemeine Formel (V) wiedergegeben werden und die in den vorgenannten Beispielen verwendet wurden, nach der Arbeitsweise (C) und (D), werden nachfolgend angegeben.

Verfahren (C)

Eine Mischung aus 10 g N,N-Diäthylamino-m-thiophenol (Siedepunkt 103 bis 105°C/0,2 mmHg) die nach dem Verfahren von M.S. Newman und H. A. Karnes, J. Org. Chem., **31**, 3980 (1966)



erhalten wurde und 4,1 g Phthalsäureanhydrid wurden 1,5 Stunden bei 140°C in Gegenwart von 8,2 g Aluminiumchlorid umgesetzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 700 ml Eiswasser zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die Mischung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Produkt wurde mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wurde vom Extrakt abdestilliert und der Rückstand wurde aus einer Mischung aus Methanol und Benzol umkristallisiert wobei man 3,6-Bis-diäthylaminothiofluoran mit einem Schmelzpunkt von 134 bis 136°C erhielt.

Es wurden auch 12,5 g (Ausbeute 81 %) des Perchlorates als rot-grüne Kristalle erhalten. Das Perchlorat zersetzt sich bei 250°C.

Elementaranalyse für  $C_{28}H_{31}ClN_2O_6S$ :

Berechnet (%)	C 60,16	H 5,55	N 5,01	S 5,73
Gefunden (%)	60,22	5,53	4,83	5,62

$\lambda_{\max}$  in 95 %-iger Essigsäurelösung: 576 nm und 535 nm

Verfahren (D):

In 40 ml Essigsäureanhydrid wurden 10 g N,N-Diäthylamino-m-thiophenol und 17,3 g o-(4-Diäthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoesäure bei 60°C gelöst und nach Zugabe von 8,3 g Zinkchlorid wurde die Mischung 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zu Wasser gegeben und in der für

das Verfahren (C) beschriebenen Weise behandelt, wobei man 24,0 g (78 % Ausbeute) des Perchlorates von 3,6-Bis-diäthylamino-thiofluoran erhielt.

Die druckempfindlichen Kopierelemente gemäss der Erfindung können hergestellt werden, indem man die Amino-thiofluoranverbindungen oder die durch die Formel (I) wiedergegebenen Amino-thiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen als chromogene Materialien verwendet, beispielsweise bei einem Verfahren zur Herstellung von Öl enthaltenden Mikrokapseln, wie es in den US-Patentschriften 2 548 366 und 2 800 457 beschrieben wird. Auch für die Herstellung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren können die erfindungsgemässen Verbindungen verwendet werden und solche Verfahren sind beispielsweise in den japanischen Patentveröffentlichungen Nrn. 6040/1965, 416/1968 und 14039/1970 beschrieben. In diesen Fällen werden die Verbindungen gemäss der Erfindung der allgemeinen Formel (I) individuell oder in Kombination von zwei oder mehr dieser Verbindungen verwendet oder gegebenenfalls auch in Kombination mit bekannten chromogenen Materialien.

Beispiele für die Herstellung von druckempfindlichen Kopierelementen und wärmeempfindlichen Aufzeichnungselementen unter Verwendung von typischen Beispielen von Verbindungen, gemäss der Erfindung entsprechen der Formel (I), als chromogene Materialien sind nachfolgend ausführlich beschrieben.

Beispiel 1

In 100 g Diisopropyl-naphthalin wurden 3,0 g 3-Diäthylamino-7-amino-thiofluoran (hergestellt wie im Herstellungsbeispiel Stufe (5b) beschrieben) gelöst und die Lösung wurde durch Zugabe von 20 g Gummiarabicum und 160 g Wasser emulgiert. Die Emulsion wurde zu 20 g säurebehandelter Gelatine und 160 g Wasser gegeben und der pH der Mischung wurde auf 5 eingestellt, durch Zugabe von Essigsäure unter Rühren. Dann wurden 500 g Wasser zugegeben und die Mischung wurde coacerviert, wodurch konzentrierte flüssige Filme von Gelatine-Gummiarabicum um die Öltröpfchen aus Diisopropyl-naphthalin, enthaltend das chromogene Material, gebildet wurden. Anschliessend wurde tropfenweise Essigsäure zu dem System gegeben, um den pH auf 4,4 einzustellen und dann wurden 3,8 g einer 37 %-igen wässrigen Formaldehydlösung zur Härtung der vorher erwähnten flüssigen Filme zugegeben. Anschliessend wurde das System auf 10°C gekühlt und nach Einstellung des pH's auf 9 durch Zugabe von einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid liess man das System 5 bis 6h stehen, um die Ausbildung der Kapseln zu vervollständigen.

Die Mikrokapseln enthaltende Dispersion wurde auf einem Papier durch Walzbeschichtung oder mit einem Luftmesser beschichtet, in einer Menge von etwa 5 g/m<sup>2</sup> der Dispersion und dann getrocknet.

Das beschichtete Papier (Basisblatt) das so erhalten wurde, wurde dicht an ein Papier (Unterblatt) gelegt, wobei das

Unterblatt hergestellt worden war durch Beschichtung eines Papiers mit einem sauren elektronenannehmenden Absorptionsmittel, wie beispielsweise saurem Ton und/oder einem Phenol-Formaldehydharz. Beim Anwenden eines lokalisierten Druckes auf die vereinigten Papiere unter Verwendung eines Kugelschreibers oder mittels einer Schreibmaschine bildeten sich klare dunkelgrüne Abbildungen schnell an der Oberfläche des Unterblattes. Die dunkelgrüne Färbung, die sich aus dem chromogenen Material bildete, wies eine ausreichende Lichtbeständigkeit und Wasserbeständigkeit für eine praktische Verwendung auf, und zeigte auch bei längerer Lagerung eine ausgezeichnete Stabilität.

#### Beispiel 2

Ein Basispapier wurde hergestellt nach der Verfahrensweise des Beispiels 1, unter Verwendung von 2,0 g 3-Diäthylamino-7-dibenzylamino-thiofluoran (hergestellt nach dem Herstellungsbeispiel, Stufe (5d)), als chromogenes Material und beim Auflegen dieses Basispapiers auf ein Unterblatt und einer lokalen Druckanwendung, wie in Beispiel 1, wurden schnell auf dem Unterblatt klare grüne Abbildungen gebildet. Die grüne gebildete Färbung zeigte auch beim Lagern eine ausgezeichnete Stabilität.

#### Beispiel 3

Ein Basispapier wurde nach der Verfahrensweise des Beispiels

1 hergestellt, unter Verwendung von 3,5-Bis-diäthylamino-thiofluoran (hergestellt nach dem Herstellungsbeispiel, Stufe (5d)) als chromogenes Material und beim engen Zusammenlegen dieses Papiers auf ein Unterblatt und einer lokalen Druckanwendung wie in Beispiel 1, wurden klare purpurrote Markierungen sehr schnell gebildet. Die Färbung zeigte eine ausgezeichnete Stabilität bei langer Lagerung.

#### Beispiel 4

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass 3-Diäthylamino-7-äthylamino-thiofluoran (hergestellt nach dem Herstellungsbeispiel, Stufe (5c)), 1,2 g 3,6-Dimethoxyfluoran, 0,6 g Kristallviolett-Lacton und 0,5 g 3-Diäthylamino-6-methyl-7-chlorfluoran als chromogenes Material verwendet wurden. Wenn das druckempfindliche Kopierpapier oder die Anordnung des Basispapiers mit einem Unterblatt, wie in Beispiel 1, einem lokalen Druck ausgesetzt wurde, erschienen sehr schnell schwarze Markierungen. Die Färbung zeigte bei längerer Lagerung eine ausgezeichnete Stabilität.

#### Beispiel 5

Nach Zugabe von 15 g einer 10 %-igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol und 20 ml Wasser zu 1 g 3,7-Bis-Diäthylamino-6-methylthiofluoran (hergestellt nach dem Herstellungsbeispiel, Stufe (5g)), wurde die Mischung in einer Kugelmühle

- 55 -  
63

24 Stunden behandelt, um das Thiofluoran zu pulverisieren und zu dispergieren. Dazugemischt wurden dann 2 g Bisphenol A, zusammen mit 12 g 10 %-igem Polyvinylalkohol und 15 ml Wasser und die Mischung wurde in einer Kugelmühle 24 Stunden behandelt, um das Bisphenol A zu pulverisieren und zu dispergieren.

Die beiden so hergestellten Dispersionen wurden miteinander vermischt und die Mischungen wurden auf ein Papier aufgetragen und getrocknet, wodurch man ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier erhielt. Dunkelpurporrote Markierungen bildeten sich schnell auf dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapier, wenn man mit einem erwärmten Schreibstift oder einer erwärmten Drucktype arbeitete.

#### Beispiel 6

Arbeitet man nach der Verfahrensweise des Beispiels 1, mit der Ausnahme, dass man als chromogenes Material das in dem Herstellungsbeispiel, Stufe (6b) erhaltene verwendete und ein Basispapier damit zubereitete, und dieses Basispapier mit einem Unterblatt zusammenbrachte und wie im Beispiel 1 lokal einen Druck ausübte, so bildeten sich auf dem Unterblatt deutlich dunkelpurpurrote Markierungen. Die aus dem chromogenen Material entwickelte Färbung zeigte eine ausgezeichnete Lichtbeständigkeit und Wasserbeständigkeit für die praktische Anwendung und ausserdem auch eine ausgezeichnete Stabilität bei langer Lagerung.

Beispiel 7

Arbeitet man nach der Verfahrensweise des Beispiels 1, mit der Ausnahme, dass 1 g des chromogenen Materials verwendet wurde, welches nach dem Herstellungsbeispiel, Stufe (6c) erhalten worden ist, und 0,8 g Kristallviolett-Lacton und 0,5 g Benzoylleucomethylenblau und 1,2 g 3,6-Diäthoxyfluoran als chromogenes Material verwendet werden, und beschichtet man ein Basispapier damit, so bilden sich, wenn man das Basispapier mit einem Unterblatt zusammenbringt und lokal einen Druck, wie in Beispiel 1, anwendet, deutlich schwarze Markierungen. Die gebildeten Färbungen zeigen eine ausgezeichnete lange Lagerstabilität.

Weiterhin sind wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere auch hergestellt worden, unter Verwendung der Aminoethiofluoran- $\gamma$ -lactamverbindungen gemäss der Erfindung, beispielsweise der Lactamverbindung, die in den Herstellungsbeispielen, Stufen (6a), (6b), (6c) und (6d) erhalten wurden. Diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere weisen sehr befriedigende Färbeergebnisse auf, wobei man entweder eine Infrarotbestrahlung anwendet oder erhitzte Drucktypen verwendet.

Die Erfindung wurde hier im einzelnen beschrieben, aber es ist für den Fachmann ersichtlich, dass zahlreiche Änderungen und Modifikationen möglich sind, ohne dass man vom Geist der Erfindung abweicht.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**